

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

---

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## Composition for use in a dishwasher

Patent Number: US2003060393  
Publication date: 2003-03-27  
Inventor(s): NEERGAARD RICHARD (BE); MAGG HARALD (DE); WIEDEMANN RALF (DE); CARBONELL ENRIC (ES); WASCHENBACH GUIDO (US)  
Applicant(s): RECKITT BENCKISER NV (US)  
Requested Patent: DE19963569  
Application Number: US20020184765 20020628  
Priority Number (s): DE19991063569 19991229; WO2000EP13276 20001227  
IPC Classification: C11D17/00  
EC Classification: C11D17/00H8T2  
Equivalents: CA2395870; EP1242573; BR0016836; AU3164401; WO0149815;

### Abstract

A composition for use in a dishwasher is characterized by a base composition in the form of a tablet which becomes active substantially during the main wash cycle of the dishwasher. At least one separate zone in or on said tablet is provided with a substance that becomes active substantially during the rinse cycle of the dishwasher and with at least one substance that prevents lime scale build-up in the dishwasher and/or on the washed articles. The composition further includes agents that guarantee that at least the substance that becomes active substantially during the rinse cycle of the dishwasher is at least mainly released at the beginning of the rinse cycle at the earliest

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 199 63 569 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 11 D 17/00

C 11 D 3/37

DE 199 63 569 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 63 569.2  
⑯ Anmeldetag: 29. 12. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 26. 7. 2001

⑯ Anmelder:

Reckitt Benckiser N.V., Schiphol, NL

⑯ Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

⑯ Erfinder:

Wäschensbach, Guido, Dr., 69198 Schriesheim, DE;  
Magg, Harald, Dr., 68526 Ladenburg, DE;  
Neergaard, Richard, Amsterdam, NL; Carbonell,  
Enric, Barcelona, ES; Wiedemann, Ralf, Dr., 64347  
Griesheim, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE	198 34 180 A1
DE	198 17 964 A1
WO	99 27 069 A1
WO	99 27 063 A1
WO	99 24 550 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine

⑯ Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette; mindestens einen in oder an der Tablette separaten angeordneten Bereich, der sowohl wenigstens eine Substanz, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, als auch wenigstens eine Substanz, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert, umfaßt; und Mittel, um sicherzustellen, daß wenigstens diejenige Substanz, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, zumindest überwiegend erst frühestens zu Beginn des Klarspülgangs freigesetzt wird.

DE 199 63 569 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine.

Obgleich moderne Geschirrspülmaschinen in den meisten Fällen eine Vielzahl von unterschiedlichen Spülprogrammen besitzen, die sich in Dauer und Temperatur der einzelnen Spülgänge unterscheiden, bestehen alle im wesentlichen aus den folgenden Grundschriften:

Vorpülgang; Hauptreinigungsgang; ein oder mehrere Zwischenspülgänge; ein Klarspülgang; und Trocknung. Im Verlauf eines Geschirrspülzyklus werden dabei eine Reihe von Produkten in die Geschirrspülmaschine zudosiert, um die jeweilige Zyklusstufe zu unterstützen. So wird, z. B., das eigentliche Maschinengeschirrspülmittel, das die Reinigungswirkung entfalten soll, zu Beginn des Hauptreinigungsgangs zugesetzt.

Im Klarspülgang kommen spezielle Mittel zum Einsatz, z. B. Klarspüler. Klarspüler sollen verhindern, daß beim Spülen mit Wasser Wassertropfschen auf dem Spülgut zurückbleiben, die nach Anrocknen Flecken aus in den Tropfen gelösten/dispergierten Substanzen, insbesondere Salzen, zurücklassen.

Neben dem Einsatz von Klarspülern können weitere Mittel, die ihre Aktivität im Klarspülgang entfalten, verwendet werden, z. B. antibakterielle Aktivität (z. B. kationische Verbindungen oder Triclosan), Silberschutz (z. B. Benzotriazol), Duftwirkung (Duftstoffe, Parfüm), Bleichwirkung/Desinfektion (z. B. Chlorbleiche), Geruchsmaskierung (z. B. Polyvinylpyrrolidon), Antibelagmittel und Enzyme (z. B. Lipase zur Entfernung von Fettablagerungen im Geschirrspüler).

Es ist bekannt, daß alkalische Reinigungsmittelgemische in der Geschirrspülmaschine in Kombination mit enthartetem Leitungswasser eingesetzt werden müssen, damit Kalkbeläge auf Maschinenteilen und Spülgut vermieden werden.

Die Enthärtung des Leitungswassers erfolgt in der Geschirrspülmaschine durch einen Ionentauscher. Zur Regenerierung des Ionentauschers muß regelmäßig Salz, z. B. Natriumchlorid, in eine dafür vorgesehene Vorrichtung der Geschirrspülmaschine eingefüllt werden.

Möchte man eine Geschirrspülmaschine ohne Ionentauscher oder ohne lästiges Nachfüllen von Salz betreiben, so gilt es einen leistungsfähigen Weg zur Verhinderung von Kalkbelägen oder ähnlichen Ablagerungen zu finden.

Ein Lösungsansatz ist die Verwendung saurer Reinigungsmittelgemische. In diesem Falle kann man mit hartem Leitungswasser arbeiten und auf den Einsatz eines Ionentauschers in der Geschirrspülmaschine ganz verzichten, womit auch der Einsatz und damit das Nachfüllen des Regeneriersalzes überflüssig wird. Der pH-Wert dieser Reiniger sorgt dabei für eine Verschiebung des Carbonat-Bicarbonat-Gleichgewichtes in der Weise, daß vorwiegend Bicarbonat vorliegt, das nicht zur Bildung der genannten Beläge führt. So ist z. B. in der deutschen Patentschrift DE 38 33 047 C2 ein pulverförmiges, saures Maschinengeschirrspülmittel auf Basis nicht-ionsärer Tenside beschrieben, dessen 0,5 bis 0,7%ige wässrige Lösung einen pH-Wert von 2 bis 6 aufweist und den Einsatz eines Ionentauschers überflüssig macht. Als Buildersubstanzen werden hier Hydroxycarbonsäuren, z. B. Zitronensäure, und als Komplexbildner Nitritotriessigsäure (NTA) und Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) verwendet. Ein wesentlicher Nachteil dieser Reinigerrezepturen ist die unbefriedigende Reinigungskraft, die insbesondere auf der Abwesenheit von Alkalität beruht, vor allem auf Anschmutzungen, die auf Stärke basicieren.

Bislang ist es nicht gelungen, die Reinigerfunktion, die Funktionen der im Klarspülgang zuzusetzenden Substanzen und die Funktion, die Kalkablagerungen bei Verwendung von hartem Wasser und alkalischen Reinigungsmittel verhindert, bei möglichst gleichbleibender Leistung gegenüber den Ergebnissen, die mit jeweils separaten Dosierungen erzielt werden können, so in einem Produkt zu kombinieren bzw. zu vereinigen, daß insbesondere auf einen Ionentauscher und die damit verbundene Regenerierung desselben verzichtet werden kann. Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die drei obengenannten Funktionen in einem einzigen Produkt zu vereinen, so daß nur eine einmalige Dosierung des Produkts in die Geschirrspülmaschine durch den Benutzer vorgenommen werden muß.

Aus der EP 0 851 024 A2 ist eine Maschinengeschirrspülreinigungstablette bekannt, die eine kontrollierte Freigabe der funktionalen Inhaltsstoffe in den Spülzyklus ermöglichen soll. Die Tablette umfaßt zwei Schichten, wobei die erste Schicht beim Auflösen einen pH-Wert von 8,5 bis 11 im Waschwasser erzeugt, und die zweite Schicht einen pH-Wert von 6,5 bis 9. Mit dieser Zweischichttablette soll es möglich sein, spezielle Inhaltsstoffe, insbesondere eine Säurequelle, Anti-Ablagerungsmittel und oberflächenaktive Stoffe, erst verzögert in den Klarspülgang der Geschirrspülmaschine abzugeben. Dabei sind die Komponenten der zweiten Schicht in ein kontinuierliches Medium eingebettet sind, das erst im abschließenden Spülgang aufschmelzen und die Komponenten freisetzen soll. Dieses temperaturabhängige System hat sich in der Praxis nicht bewährt, insbesondere weil angesichts der ebenfalls hohen Temperaturen im Hauptspülgang eine kontrollierte Freisetzung der Komponenten der zweiten Schicht erst im Klarspülgang nicht zuverlässig funktioniert und daher keine befriedigenden Reinigungsergebnisse erzielt werden können. So weist das in europäischen Haushalten am häufigsten gewählte Temperaturprogramm im Hauptspülgang die gleiche Temperatur auf wie im Klarspülgang. Dies führt zu einer verfrühten Freisetzung der Aktivstoffe aus der zweiten Schicht. Darüber hinaus bilden die für das Medium der zweiten Schicht verwendeten Wachse oft Rückstände in der Maschine und auf dem Spülgut.

Der vorliegenden Erfindung liegt angesichts des geschilderten Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung zu schaffen, die die Reinigerfunktion, die Funktionen der im Klarspülgang zuzusetzenden Substanzen und die Funktion, die Kalkablagerung bei Verwendung von hartem Wasser verhindern, in sich kombiniert und diese Funktionen während eines Geschirrspülzyklus zu festgelegten Zeitpunkten aktiviert, d. h. entsprechende funktionelle Substanzen während des Geschirrspülzyklus kontrolliert freisetzt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe in einer Alternative durch eine gattungsgemäße Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette; mindestens einen in oder an der Tablette separat angeordneten Bereich, der sowohl wenigstens eine Substanz, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, als auch wenigstens eine Substanz, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert, umfaßt; und Mittel, um sicherzustellen, daß wenigstens diejenige Substanz, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, zumindest überwiegend erst frühestens zu Beginn des Klarspülganges freigesetzt wird.

Es kann vorgesehen sein, daß die Substanzen in dem separat angeordneten Bereich miteinander vermischt vorliegen.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, daß die Substanzen in dem separat angeordneten Bereich getrennt in zwei Teilbereichen vorliegen, insbesondere daß die Substanz(en), die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll(en), in dem einen Teilbereich und die Substanz(en), die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert (verhindern), in dem anderen Teilbereich vorliegt (vorliegen).

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, daß der (die) Bereich(e) einen Kern, der im wesentlichen die Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll; und einen Mantel um diesen Kern, der die Substanz umfaßt, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert, umfaßt (umfassen).

Bevorzugt ist zwischen den beiden Teilbereichen eine für die Substanzen im wesentlichen undurchlässige Trennschicht vorgesehen ist.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, daß die Mittel (zur Verhinderung einer vorzeitigen Freisetzung der Klarspülsubstanz) eine geeignet angeordnete Umhüllung umfassen, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt.

In einer zweiten Alternative wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch eine gattungsgemäße Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette; zwei in oder an der Tablette separat angeordnete Bereiche, von denen ein erster Bereich mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, und ein zweiter Bereich, der mindestens eine Substanz umfaßt, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert; und jeweils eine die Bereiche im wesentlichen vollständig umgebende Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt.

Für beide Alternativen ist bevorzugt vorgesehen, daß Mittel vorgesehen sind, um sicherzustellen, daß die Substanz(en), die Kalkablagerung in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert (verhindern), zumindest teilweise vor dem Klarspülgang freigesetzt wird (werden).

Die Erfindung schlägt weiterhin vor, daß als äußerste Schicht eine zusätzliche wasserlösliche Schutzumhüllung vorgesehen ist.

Weiterhin ist vorgesehen, daß die Substanz zur Verhinderung von Kalkablagerungen eine Substanz ist, die zur Komplexbildung in der Lage ist, insbesondere eine Substanz, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Phosphonaten und Polymeren besteht, wobei Polymere bevorzugt Polyacrylate oder Copolymeren derselben sind.

Alternativ ist die Substanz zur Verhinderung von Kalkablagerungen bevorzugt eine Substanz, die im Klarspülgang das Gleichgewicht Carbonat/Bicarbonat im Spülmedium in Richtung Bicarbonat verschiebt, vorzugsweise eine Säure oder ein Säuregemisch. Bevorzugt handelt es sich hierbei um eine Säure aus der Gruppe der Carbonsäuren, vorzugsweise der Fruchtsäuren, besonders bevorzugt um Zitronensäure.

Die Erfindung sieht in einer bevorzugten Ausführungsform vor, daß die Umhüllung wenigstens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie hervorragende Ergebnisse sowohl im Hauptreinigungsgang als auch im Klarspülgang einer Geschirrspülmaschine liefert und zudem den Einsatz eines Ionentauschers bzw. den Einsatz von Salz zu dessen Regenerierung in den meisten Fällen überflüssig macht (zumindest in Haushalten mit einer Wasserhärte bis zu 35° dH). Die Tablette wird während des Hauptreinigungsganges gelöst und kann ihre entsprechende beabsichtigte Wirkung entfalten. Der bzw. die an der Tablette angeordneten Bereich(e) (enthalten) die Substanzen mit den gewünschten weiteren Funktionalitäten, nämlich zum einen die Substanz(en) für den Klarspülgang, z. B. Klarspüler, zum anderen die Substanz(en), die den Einsatz von Ionentauschern überflüssig macht (machen).

Die Substanzen in dem (den) separat angeordneten Bereich(en) können durch eine Umhüllung geschützt sein, die bei der Konzentration eines spezifischen Ions, z. B. des OH<sup>-</sup>-Ions und damit bei dem pH-Wert, und der Temperatur des Hauptreinigungsganges stabil ist und sich nicht oder nur unwesentlich auf oder ablöst. Erst wenn diese Konzentration durch Verdünnung signifikant absinkt, z. B. der pH-Wert zum Neutralen bzw. Säuren hin verschoben wird, d. h. frühestens zu Beginn des Klarspülgangs, wird die Löslichkeit des Umhüllungsmaterials so stark herabgesetzt, daß diese sich schnell auf oder ablöst und das eigentlich wirksame Kermaterial in das umgebende Medium freisetzt.

Zusätzlich können die Substanzen durch eine Komponente in der Umhüllung geschützt werden, die einen sogenannten Trübungspunkt aufweist. Diese Komponenten sind bei hohen Temperaturen vermindert löslich und schützen bei Anwendungen mit hohen Temperaturen im Reinigungsgang vor verfrühter Freisetzung von Aktivsubstanzen. Beispiele für Substanzen mit einem derartigen Trübungspunkt sind Cellulosen, einige Polyacrylatderivate, etc.

Insbesondere ist dieser Schutz für diejenige(n) Substanz(en) sinnvoll, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, wie bspw. ein Klarspüler. Diese Substanz(en) soll(en) daher auch zumindest überwiegend (d. h. zu mehr als 50%) erst frühestens zu Beginn des Klarspülanges freigesetzt werden. Zwar kann auch diejenige(n) Substanz(en), die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert, durch z. B. eine entsprechende Umhüllung vor einer vorzeitigen Freisetzung geschützt werden, so daß auch diese Substanz(en) erst im Klarspülgang freigesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird (werden) aber die Substanz(en), die vor Kalkablagerungen schützt (schützen), bereits zu einem früheren Zeitpunkt, d. h. vor dem Beginn des Klarspülanges freigesetzt, um ihre Wirkung nicht nur im Klarspülgang, sondern über eine längere Zeit im Waschzyklus auszuüben.

Die Erfindung wird nunmehr detaillierter anhand der folgenden Beispiele, die durch die beigefügte Zeichnung veranschaulicht sind, beschrieben. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt; und  
 Fig. 4 eine vierte Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt.

Fig. 1 zeigt eine Tablette 1, die als Zweischichttablette mit einer unteren Schicht 2 und einer oberen Schicht 3 ausgebildet ist. Beispielsweise kann als Grundlage eine der üblichen, kommerziell vertriebenen Zweischichttabletten verwendet werden, bei der die beiden Schichten üblicherweise eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen und unterschiedlich eingefärbt sind.

In der oberen Schicht 3 ist eine Mulde 4 ausgebildet, in der ein Teilchen 10 aufgenommen ist. Das (üblicherweise separat hergestellte) Teilchen 10 kann beispielsweise durch einen Kleber in der Mulde 4 fixiert sein.

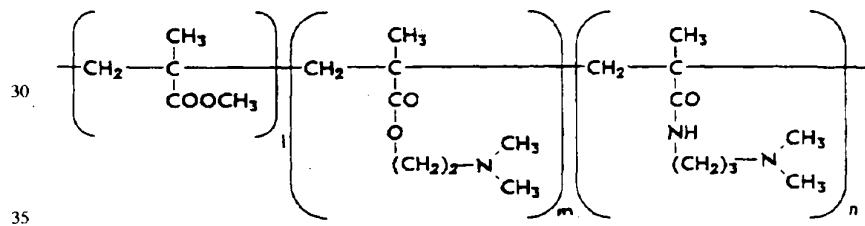
In der dargestellten Ausführungsform ist das Teilchen 10 als Kern 12 mit einer mehrschichtige Umhüllung (13, 14, 15, 16) dargestellt, wobei darauf hinzuweisen ist, daß es sich sowohl bei dieser Darstellung als auch bei den Darstellungen von Fig. 2 und Fig. 3 aus Veranschaulichungsgründen nicht um maßstabsgerechte Darstellungen handelt.

In der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform umfaßt der Kern 12 des Teilchens 10 diejenige Substanz(en), die ihre hauptsächliche Wirkung im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet (entfalten), z. B. ein oder mehrere als Klarspüler einsetzbare 'lenside'. Dieser Klarspüler-Kern 12 ist von einer ersten Trennschicht 13 umgeben, die aus einem wasserlöslichen Material besteht, das für die Substanzen des Kerns 12 im wesentlichen undurchlässig ist, sich aber im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine schnell auflösen kann, um die Substanzen im Kern 12 freizusetzen.

Um diesen Mantel 13 herum ist eine weitere Umhüllung 14 ausgebildet, die so aufgebaut ist, daß sie sich im wesentlichen erst zu Beginn des Klarspülgangs auflöst. Zu diesem Zweck umfaßt sie mindestens eine Verbindung, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt.

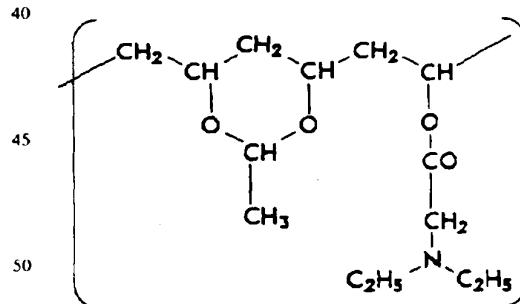
Im einfachsten Fall kann die Löslichkeit mit einer sinkenden Konzentration des OH<sup>-</sup>-Ions und damit einem sinkenden pH-Wert gekoppelt sein. Beispiele für derartige Verbindungen sind in der (nicht vorveröffentlichten) Patentanmeldung 198 34 180.6 beschrieben, die hierdurch ausdrücklich in ihrer gesamten Offenbarung mit einbezogen werden soll.

Ein beispielhaftes Umhüllungsmaterial, das in der genannten Patentanmeldung aufgeführt ist, ist das aus der Japanischen Patentanmeldung KOKAI 61-28440 beschriebene Polymer mit der folgenden Formel, wobei  $l/(l+m+n) = 0,35$ ;  $n/(l+m+n) = 0,45$ ;  $l+m+n = 1.500$  bis 1.800.



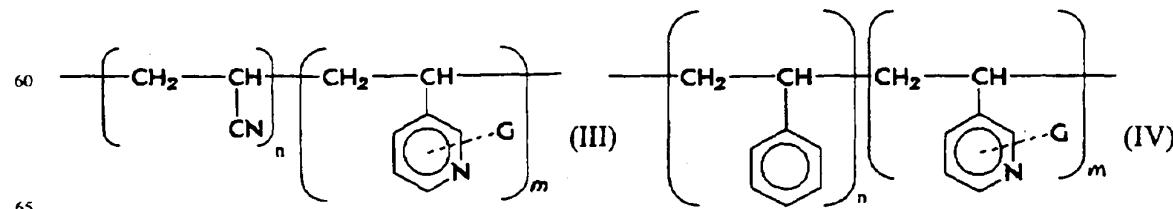
Weitere Beispiele, die in der DE 198 34 180.6 genannt sind, sind die weiteren in den japanischen Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 genannten Polymere.

Ein weiteres pH-empfindliches Polymer, mit der Wiederholungseinheit II

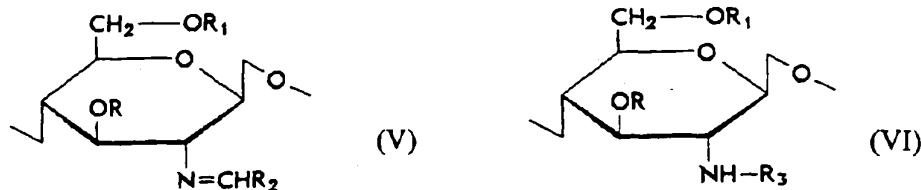


ist kommerziell von der Firma SANKYO unter dem Markennamen AEA® erhältlich.

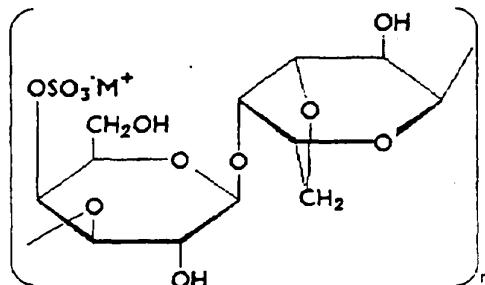
Weitere Polymere, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polymere von Isomeren oder Derivaten von Pyridin, vorzugsweise Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril der folgenden Formel III und IV, in denen G einen Substituenten an einer beliebigen Stelle des Pyridinringes darstellt.



sowie (z. B. statistische) Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind, auf der Grundlage der folgenden Monomer-Einheiten V und VI



Ein Beispiel für ein Ionenkonzentrations-empfindliches Polymer ist das Polysaccharid  $\kappa$ -Carrageenan mit der folgenden Formel VI



das ein von der Kalium-Ionen-Konzentration im umgebenden Medium abhängiges Polymer ist.

Selbstverständlich sind die in der Umhüllung 14 einsetzbaren Substanzen nicht auf die soeben beschriebenen beschränkt, sondern umfassen sämtliche bekannte bzw. geeignete Verbindungen mit der entsprechenden Funktionalität.

Um diese Umhüllung **14** herum ist ein Mantel **15** ausgebildet, der die zweite funktionelle Substanz für den Klarspülgang umfaßt, nämlich diejenige Substanz, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und auf dem Spülgut verhindern soll, wie bspw. eine derjenigen Substanzen, die oben erwähnt sind, d. h. entweder ein Komplexbildner, wie Phosphonat oder Polymer, oder eine Substanz, die durch Bereitstellung ausreichender Acidität das Carbonat/Bicarbonat-Gleichgewicht zum Bicarbonat hin verschiebt, um Ablagerungen von Carbonat in der Geschirrspülmaschine und auf dem Spülgut zu verhindern, wie z. B. eine Fruchtsäure wie Zitronensäure.

Als äußerste Schicht kann vorzugsweise noch eine wasserlösliche Schutzumhüllung **16** vorgesehen sein, um die Teilchen **10** während Lagerung und Transport zu schützen.

Die Schutzmühllung 16 wird sich während der Auflösung der Tablette 1 im wesentlichen bereits im Hauptspülgang der Geschirrspülmaschine auflösen.

Alternativ zu dieser Ausführungsform können sowohl die klarspülaktive Komponente als auch die kalkbelagsverhindrende Komponente (zumindest teilweise) im Kern 12 vereint vorliegen. In dieser Ausführungsform ist der Mantel 15 nicht mehr zwingend erforderlich, kann aber zusätzlich als Träger von zusätzlichen Mengen der kalkbelagsverhindenden Komponente und/oder einer (ggf. weiteren) Aktivkomponente zur Verhinderung von Belägen vorgesehen werden.

Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung in Form einer Tablette 1, die in diesem Falle nur aus einer einzigen Schicht 2 besteht, in der - wie in Fig. 1 - eine Mulde 4 zur Aufnahme eines entsprechenden bifunktionellen Teilchens ausgebildet ist. In diesem Falle besteht der Kern aus zwei Halbkernen 12, 12', wobei ein erster Kern 12 die Substanz mit der einen Funktionalität, der zweite Halbkern 12' die Substanz mit der anderen Funktionalität umfaßt. Vorzugsweise sind beide Halbkerne durch eine Trennschicht 13 getrennt, die in ihrer Zusammensetzung der entsprechenden Trennschicht 13 aus Fig. 1 entsprechen kann. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn die Substanzen in den Halbkernen nicht miteinander verträglich sind. Der Kern 12, 12' ist von der Umhüllung 14 umschlossen, die sicherstellt, daß die Inhaltsstoffe des Kernes erst im Klarspülgang freigesetzt werden. In dieser Ausführungsform werden daher beide Substanzen, d. h. Klarspüler-Substanz und Kalkbelagverhinderungs-Substanz, erst im Klarspülgang freigesetzt. Aus Vereinfachungsgründen ist im vorliegenden Fall die weitere Schutzumhüllung 16 weggelassen worden.

Fig. 3 beschreibt schließlich eine weitere Alternative der erfundungsgemäßen Zusammensetzung, bei der die Tablette 1 – wie in Fig. 1 – wieder aus zwei Schichten, einer unteren Schicht 2 und einer oberen Schicht 3, besteht. In diesem Falle ist allerdings in beiden Schichten eine Mulde 4 bzw. 4' ausgebildet, die zur Aufnahme entsprechender Teilchen 10 bzw. 10' dienen. Die Kerne 12 bzw. 12' der Teilchen 10 bzw. 10' sind dabei so ausgebildet, daß der eine Kern (bspw. 12) diejenige Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang entfalten soll, z. B. als Klarspüler geeignetes Tensid, während der andere Kern (12') diejenige Substanz enthält, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und auf dem Spülgut verhindert, bspw. ein Komplexbildner wie Phosphonate oder entsprechende Polymere oder ein Acidierungsmittel wie Zitronensäure. Während Kern 12 wie zuvor mit einer Umhüllung 14 umgeben ist, die vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise aus demselben Material besteht und die – wie zuvor beschrieben – sicherstellt, daß die Freisetzung der im Kern enthaltenden Substanz erst im Klarspülgang erfolgt, kann Kern 12' lediglich von einer Schutzumhüllung 16 umgeben sein, wie zuvor beschrieben. Natürlich ist es auch möglich, auch Kern 12' mit derselben Umhüllung 14 zu umgeben wie Kern 12.

14 Zu vergleichen wie [Kap. 12](#). Die beschriebenen Teilchen können dabei entweder durch einen Preßvorgang oder durch ein anderes Herstellungsverfahren hergestellt werden. Wenn zwei oder mehr Teile verwendet werden, wie in der Ausführungsform nach [Fig. 3](#) oder der nachfolgenden Ausführungsform nach [Fig. 4](#), können die Teilchen selbstverständlich auch mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden.

Fig. 4 zeigt schließlich eine weitere Alternative der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Tabelle 1, bestehend aus

einer einzigen Schicht 2, weist in einer Oberfläche zwei Mulden 4, 4' auf. Die Oberfläche mit den Mulden 4 und 4' wird dann mit einem Film 20 überzogen, der bspw. aus einem der Materialien besteht, die in den vorherigen Ausführungsformen für die Schutzumhüllung 14 beschrieben sind. Daraufhin wird Mulde 4 mit einem klarspülaktiven Material 12 und Mulde 4' mit einem kalkbelagsverhindernden Material 12' gefüllt. Die Materialien 12 und 12' können – wie in den vorherigen Ausführungsformen – zu einem Teilchen ausgeformt sein, können aber auch als Pulverzusammensetzungen oder viskose, gelartige Zusammensetzungen eingefüllt werden. Abschließend wird ein weiterer Film 20' aufgebracht, der die gleiche oder eine ähnliche Rezeptur wie Film 20 aufweist. Auf diese Weise werden das klarspülaktive Material 12 und das kalkbelag verhindernde Material 12' ebenfalls vollständig von einem Schutzüberzug umhüllt (und/oder auch beide erst im Klarspülgang freigesetzt).

10 Zu weiteren möglichen Ausgestaltungen von Tabletten mit darin oder daran angeordneten Teilchen bzw. weiteren Details zur Zusammensetzung und Herstellung von Klarspülteilchen bzw. pH- bzw. Ionenkonzentrations-empfindlichen Umhüllungen, wird erneut Bezug genommen auf die bereits zuvor genannte Patentanmeldung DE 198 34 180.6.

### Beispiel

15 Zur weiteren Veranschaulichung wird im folgenden ein Beispiel für eine mögliche Ausführungsform vorgelegt. Dabei kann die Rezeptur der Tablette derjenigen einer handelsüblichen Zweischichttablette entsprechen. Kern 12 enthält als klarspülaktive Substanzen 57 Gew.-% Polyethylenglykol (Molekulargewicht ca. 35.000) sowie 28 Gew.-% Fettalkohol-ethoxylatpropoxylat. Als Substanz zur Verhinderung von Kalkablagerungen sind im Kern 12 15 Gew.-% Zitronensäure enthalten.

20 Alternativ kann die Zitronensäure in Kern 12 ganz oder teilweise weggelassen und ganz oder teilweise in der Umhüllung 14 vorgesehen werden.

25 Schutzumhüllung 15 enthält (in Gew.-% des gesamten Teilchens) 1,3% des oben näher beschriebenen Polymers gemäß der Japanischen Patentanmeldung Kokai 61-28440, 3,0% Hydroxypropylmethylcellulose und 3,0% Polyvinylalkohol.

30 Eine Trennschicht 13 und eine Schutzumhüllung 16 sind im vorliegenden Fall nicht vorgesehen. Für eine handelsübliche Zweischichttablette wurden Kerne mit einem Durchmesser von ca. 12 mm (1 g) hergestellt und in geeigneten Vorrichtungen mit den beschriebenen Umhüllungsmaterialien ummantelt.

35 Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie in den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

### Patentansprüche

35 1. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch

- eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Haupotreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette (1);
- mindestens einen in oder an der Tablette (1) separat angeordneten Bereich (10), der sowohl wenigstens eine Substanz, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, als auch wenigstens eine Substanz, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert, umfaßt; und
- Mittel (14), um sicherzustellen, daß wenigstens diejenige Substanz, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, zumindest überwiegend erst frühestens zu Beginn des Klarspülanges freigesetzt wird.

40 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanzen in dem separat angeordneten Bereich (10) miteinander vermischt vorliegen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanzen in dem separat angeordneten Bereich (10) getrennt in zwei Teilbereichen (12, 15; 12, 12') vorliegen.

45 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz(en), die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll(en), in dem einen Teilbereich (12 oder 15; 12 oder 12') und die Substanz(en), die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert (verhindern), in dem anderen Teilbereich (15 oder 12; 12' oder 12) vorliegt (vorliegen).

50 5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Bereich(e) (10) einen Kern (12), der im wesentlichen die Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll; und einen Mantel (15) um diesen Kern (12), der die Substanz umfaßt, die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert, umfaßt (umfassen).

55 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den beiden Teilbereichen (12, 15; 12, 12') eine für die Substanzen im wesentlichen undurchlässige Trennschicht (13) vorgesehen ist.

60 7. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel (14) eine geeignet angeordnete Umhüllung umfassen, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt.

8. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch

65

- eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Haupotreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette (1);
- zwei in oder an der Tablette (1) angeordnete Bereiche (10, 10'), von denen ein erster Bereich (10) mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfalten soll, und ein zweiter Bereich (10'), der mindestens eine Substanz umfaßt, die Kalkablagerungen in der Ge-

schirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert; und  
 - jeweils eine die Bereiche (10, 10') im wesentlichen vollständig umgebende Umhüllung (14), die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel vorgesehen sind, um sicherzustellen, daß die Substanz(en), die Kalkablagerungen in der Geschirrspülmaschine und/oder auf dem Spülgut verhindert (verhindern), zumindest teilweise vor dem Klarspülgang freigesetzt wird (werden).

10. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als äußerste Schicht eine zusätzliche wasserlösliche Schutzumhüllung (16) vorgesehen ist.

11. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz zur Verhinderung von Kalkablagerungen eine Substanz ist, die zur Komplexbildung in der Lage ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Phosphonaten und Polymeren besteht.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere Polyacrylate oder Copolymeren derselben sind.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz zur Verhinderung von Kalkablagerungen eine Substanz ist, die im Klarspülgang das Gleichgewicht Carbonat/Bicarbonat im Spülmedium in Richtung Bicarbonat verschiebt.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz eine Säure oder ein Säuregemisch ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe der Carbonsäuren.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe der Fruchtsäuren.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Fruchtsäure Zitronensäure ist.

19. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (14) wenigstens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

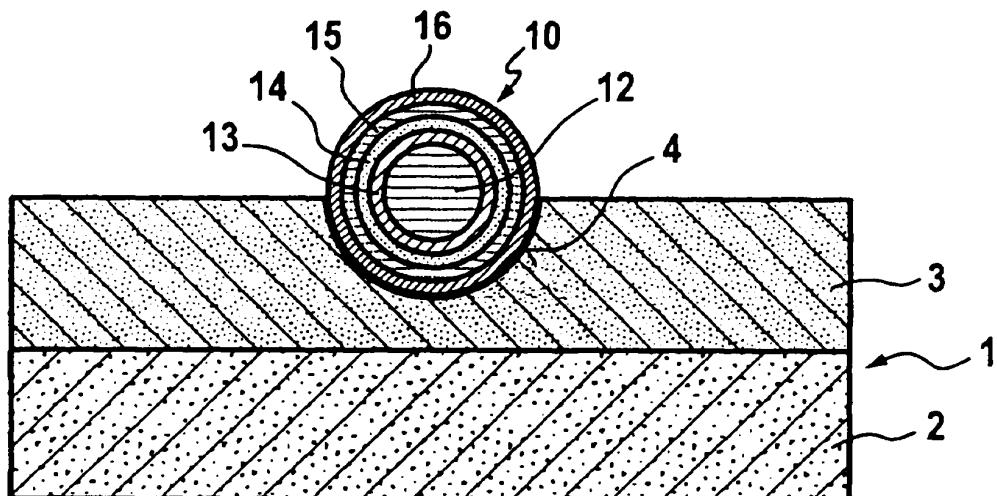
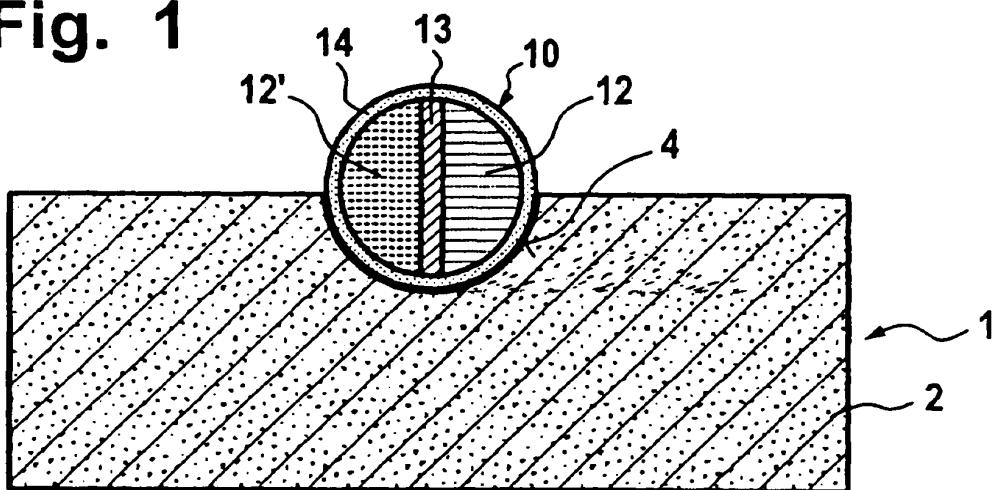
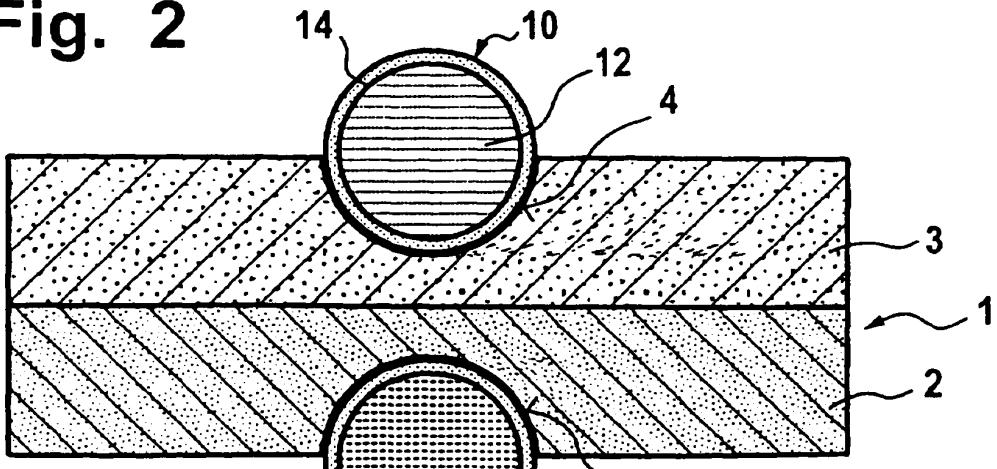
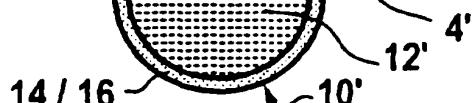
50

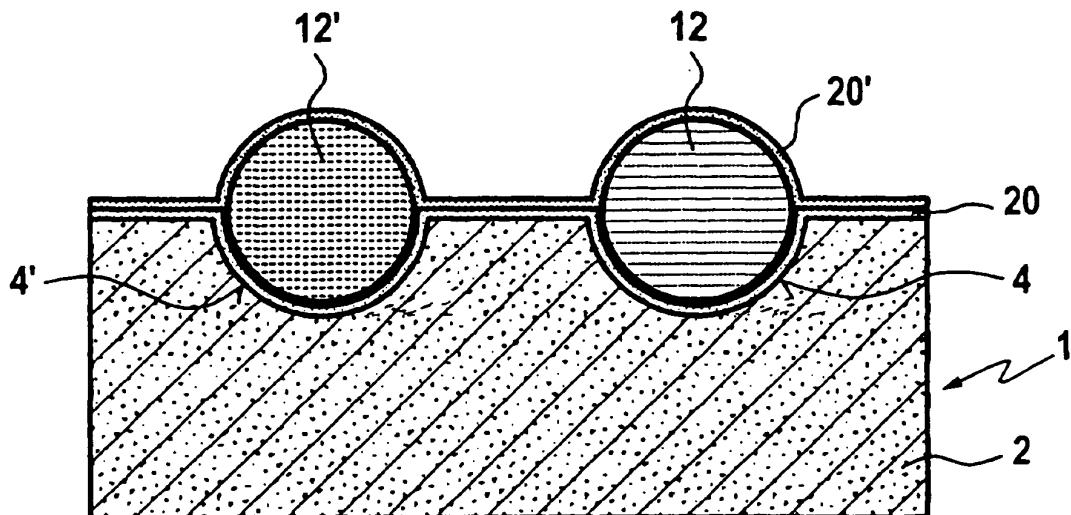
55

60

65

**- Leerseite -**

**Fig. 1****Fig. 2****Fig. 3**



**Fig. 4**